

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092229

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/581  
C04B 35/64

(21)Application number : 10-198335

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 14.07.1998

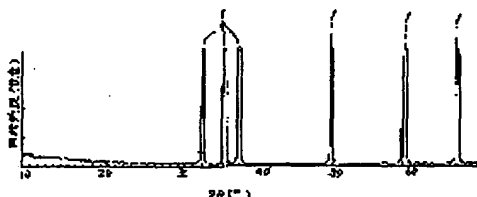
(72)Inventor : HORIGUCHI AKIHIRO  
KASORI MITSUO  
UENO FUMIO  
SATO YOSHIKO  
TSUGE AKIHIKO  
ENDO HIROSHI  
HAYASHI MASARU  
SHINOZAKI KAZUO

### (54) PRODUCTION OF HIGHLY HEAT-CONDUCTIVE ALUMINUM NITRIDE SINTERED PRODUCT

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an aluminum nitride sintered product comprising dense aluminum nitride having high heat conductivity.

**SOLUTION:** This method for producing a highly heat-conductive aluminum nitride sintered product comprises sintering (a) a molded product or a sintered product (b) in a sintering vessel producing carbon gas or in a reducing atmosphere obtained by including a substance producing carbon gas on sintering in a sintering vessel (c) under an atmospheric pressure including a reduced pressure at 1,550-2,050° C for a time exceeding 24 hr. The molded product is obtained by mixing aluminum nitride powder having an impurity oxygen content of  $\leq 7$  wt. % and an average-particle diameter of 0.05-5  $\mu$ m with a compound comprising (excluding fluorides) the oxides, nitrides, oxynitrides of rare earth elements in an amount of 0.01-15 wt.% converted into the weight of the rare earth elements. The sintered product has a rare earth element content of 0.01-15 wt.% and an oxygen content of 0.01-20 wt.%, and contains AlN as a main phase and further the phases of a (rare earth element)-Al-O compound and/or a (rare earth element)-O compound.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92229

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/581  
35/64

C 0 4 B 35/58  
35/64

1 0 4 B  
1 0 4 U  
A

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平10-198335  
(62)分割の表示 特願平6-234539の分割  
(22)出願日 昭和62年(1987)5月8日

(71)出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
(72)発明者 堀口 昭宏  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝総合研究所内  
(72)発明者 加曾利 光男  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝総合研究所内  
(72)発明者 上野 文雄  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 外川 英明

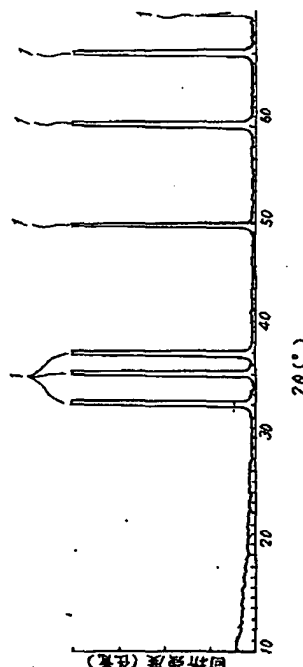
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体の製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、緻密で高熱伝導性を有する窒化アルミニウムからなる窒化アルミニウム焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】 a) 不純物酸素量が7重量%以下であり、平均粒径が0.05~5 $\mu$ mである窒化アルミニウム粉末と、希土類元素の重量換算で0.01~15重量%の希土類元素の酸化物、窒化物、酸窒化物からなる化合物(弗化物を除く)とを混合したのち成形した成形体、または希土類元素含有量が0.01~15重量%で、酸素含有量が0.01~20重量%であり、AlNを主相とし、(希土類元素)-Al-O化合物および/または(希土類元素)-O化合物相を含む焼結体を、  
b) カーボンガスを生成する焼成容器または焼成時にカーボンガスを生成する物質を焼成容器内に含むことで得られる還元雰囲気中で、  
c) 1550~2050℃で、24時間を越える時間、減圧下を含む雰囲気気圧下で焼成することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 不純物酸素量が7重量%以下であり、平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である窒化アルミニウム粉末と、希土類元素の重量換算で $0.01 \sim 15$ 重量%の希土類元素の酸化物、窒化物、酸窒化物からなる化合物（弗化物を除く）とを混合したのち成形した成形体、または希土類元素含有量が $0.01 \sim 15$ 重量%で、酸素含有量が $0.01 \sim 20$ 重量%であり、AlNを主相とし、（希土類元素）-Al-O化合物および／または（希土類元素）-O化合物相を含む焼結体を、  
b) カーボンガスを生成する焼成容器または焼成時にカーボンガスを生成する物質を焼成容器内に含むことで得られる還元雰囲気中で、  
c)  $1550 \sim 2050^\circ\text{C}$ で、24時間を越える時間、減圧下を含む雰囲気圧下で焼成することを特徴とした高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項2】 焼成雰囲気が窒素および、水素、一酸化炭素、カーボンガス、カーボン固相から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化アルミニウム単相からなる窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化アルミニウム（AlN）は高温まで強度低下が少なく、化学的耐性にも優れているため、耐熱材料として用いられる一方、その高熱伝導性、高電気絶縁性を利用して半導体装置の放熱板材料、回路基板用絶縁体材料としても有望視されている。こうした窒化アルミニウムは常圧下で融点を持たず、 $2500^\circ\text{C}$ 以上の高温で分解するため、薄膜などの用途を除いては焼結体として用いられる。

【0003】かかる窒化アルミニウム焼結体は通常、窒化アルミニウム粉末を成形、焼成して得られる。超微粉（ $0.3 \mu\text{m}$ 以下程度）のAlN粉末を用いた場合には単独でもほぼ緻密な焼結体を得られるが、原料粉末表面の酸化層中の酸素が焼結時にAlN格子中に固溶したり、Al-O-N化合物を生成し、その結果無添加焼結体の熱伝導率はたかだか $100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 程度である。また粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上のAlN粉末を用いた場合は焼結成形体が良好でないために、ホットプレス法による以外には無添加では緻密な焼結体を得ることは困難である。そこで常圧で焼結体を得ようとする場合、焼結体の緻密化およびAlN原料粉末の不純物酸素のAlN粒内への固溶を防止するために、焼結助剤として希土類酸化物、アルカリ土類金属酸化物等を添加することが一般的に行われている（特開昭60-127267号公報、特開昭61-10071号公報、特開昭60-71575

号公報）。これらの焼結助剤はAlN原料粉末の不純物酸素と反応し液相を生成し焼結体の緻密化を達成すると共に、この不純物酸素を粒界相として固定（酸素トラップ）し、高熱伝導率化を達成すると考えられている。

【0004】このように焼結助剤を添加することにより確かに焼結体は緻密化、高熱伝導率化するが、他方で、結果的に残留する粒界相（主相であるAlNに対し副相）の存在、完全にトラップしきれなかった酸素等の存在等により、窒化アルミニウム焼結体のそれは高々 $190 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 程度と、AlNの理論熱伝導率 $320 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ に対しかなり低いものであった。そのため、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率の向上を目的として種々の試みがなされているが、未だ十分満足するべきものは得られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】現在半導体搭載用の回路基板、放熱基板等ではより高い熱伝導率を有する材料が望まれている。しかしながら酸素その他の不純物特により、助剤添加の結果として粒界に生成する粒界相の存在により、窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導率化には限界があった。本発明は、以上の点を考慮してなされたもので、熱伝導性に優れた窒化アルミニウム焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明等は上記目的を達成すべく窒化アルミニウム粉末に添加する焼結助剤や焼結条件、焼結体組成、焼結体微細構造等と熱伝導率の関係について実験・検討を進めた結果、以下に示す新規事項を発見し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、焼結助剤としてイットリウム化合物をAlN粉末に添加し、窒素を含む還元性雰囲気中で長時間焼成したところ、粒界相（Y-Al-O系化合物相等）の存在量が、従来の窒化アルミニウム焼結体に比べて減少するということがわかった。そして十分長時間焼結すると実質的に副相がなくAlN単相からなり、多結晶体としては非常に高い熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体を得られるという事実をみいだした。この高熱伝導率化は他の希土類元素でも同様に認められた。

【0008】この事実に基づいて高熱伝導率化を達成する最適条件を種々検討した結果が本発明であり、

a) 不純物酸素量が7重量%以下であり、平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である窒化アルミニウム粉末と、希土類元素の重量換算で $0.01 \sim 15$ 重量%の希土類元素の酸化物、窒化物、酸窒化物からなる化合物とを混合したのち成形した成形体を、

b) カーボンガスを生成する焼成容器または焼成時にカーボンガスを生成する物質を焼成容器内に含むことで得られる還元雰囲気中で、

c)  $1550 \sim 2050^\circ\text{C}$ で、24時間を越える時

間、減圧下を含む雰囲気下で焼成して熱伝導率 $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超えるようにした高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体の製造方法である。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】この様な方法で得られた窒化アルミニウム焼結体は多結晶体としては非常に高い $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超える熱伝導率を有し、この焼結体をX線回折および電子顕微鏡を用いて構成相を観察してもAlN結晶粒のみ認められ、他の相は観察されない。また成分分析を行ったところAl, Nが主成分で、希土類元素 $0.01\sim8000\text{ ppm}$ 、不純物酸素 $2000\text{ ppm}$ 未満を含有し、その他の不純物イオン元素は $1000\text{ ppm}$ 以下という新規な窒化アルミニウム焼結体であった。熱伝導率向上の観点から希土類元素は $0.01\sim1000\text{ ppm}$ 、不純物酸素は $1000\text{ ppm}$ 以下が好ましい。実用上の観点からは希土類元素 $10\sim3000\text{ ppm}$ が好ましい。この希土類元素は結晶粒界では観察されないことから、AlN結晶粒に固溶しているものと考えられる。酸素元素も同様である。なお本発明焼結体においては不純物酸素量が極力少ないことが望ましく、また原料粉に起因する不純物陽イオンも熱伝導率低下の原因となるため極力少ないことが望まれる。

【0010】本発明のAlN焼結体の密度は $3.120\sim3.285\text{ g/cm}^3$ が好ましい。低いと緻密化が十分ではなく、高いと不純物成分が多いことになる。好ましくは $3.259\sim3.264\text{ g/cm}^3$ である。

#### 【0011】

【実施例】本発明の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体の製造方法の実施例の骨子について述べる。本発明の製造方法は、窒化アルミニウム原料粉末の純度および平均粒径、焼結助剤、焼結容器、焼成時間および焼成雰囲気を主体とするものである。

【0012】主成分である窒化アルミニウム原料粉末としては、焼結性、熱伝導性を考慮して酸素を7重量%以下、実用上は $0.01\sim7$ 重量%含有し、平均粒径が $0.05\sim5\mu\text{m}$ のものを使用する。

【0013】添加物としては希土類元素化合物(Y, Sc, Ce, Dyが好ましく、特にイットリウム化合物が好ましい)を用いる。希土類元素の化合物としては、酸化物、窒化物、酸窒化物、もしくは焼成によりこれらの化合物となる物資が最適である。焼成によって例えば上記希土類元素酸化物となる物資としては、これらの元素の炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物などをあげることができる。

【0014】希土類元素化合物の添加は、希土類元素の重量換算で $0.01\sim15$ 重量%の範囲で添加する。この添加量が $0.01$ 重量%未満であると、添加物の効果が十分に発揮されず、焼結体が緻密化されなかったり、AlN結晶中に酸素が固溶し高熱伝導な焼結体を得られない。また、添加量が過度に多いと、粒界相が焼結体中

に残ったり、熱処理により除去される粒界相の体積が大きいため、焼結体中に空孔が残ったり、収縮率が非常に大きくなり、形状がくずれる等の不利な点が生ずる。好ましくは、 $0.1\sim15$ 重量%であり、より好ましくは $0.5\sim10$ 重量%である。

【0015】本発明方法においてはこのようなAlN粉と希土類元素化合物の混合された成形体を後述の条件で焼結しても良いし、また、従来の方法(例えば特開昭61-17160号公報)で、希土類元素含有量が $0.01\sim15$ 重量%で、酸素含有量が $0.01\sim20$ 重量%であり、AlNを主相とし(希土類元素)-Al-O化合物相および/または(希土類元素)-O化合物相から成る焼結体を製造し、上記成形体の代りに用いてもよい。

【0016】焼成雰囲気中に関しては還元雰囲気、特に窒素ガスを含む還元性雰囲気中で行なう。還元性雰囲気はCO, H<sub>2</sub> ガスおよびC(ガスそして固相)などを一種または二種以上存在させることによって作ることができる。

【0017】焼成容器に関しては、窒化アルミニウム、アルミナ、Mo製等でも可能である(特開昭61-146769号等)。しかし、これらの容器を用いたものでは、焼結体中に、(希土類元素)-Al-O化合物相などが存在したままの状態となり、高熱伝導性は得られない。本発明では、焼成中にカーボンガス雰囲気をつくり出す容器を用いることが好ましい。この様な焼成容器としては容器全体がカーボン成形体で試料を設置する箇所にAlN板、BN板、W板等を敷いたもの、窒化アルミニウム製の容器で上部蓋がカーボン製の物等を用いることができる。本発明でいうカーボンガス雰囲気とは、 $1550\sim2050^\circ\text{C}$ の焼結温度範囲で蒸気圧が $1\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 程度生成するガスをさす。このカーボンガスが、焼成中のAlNを還元するという作用が得られ、さらに具体的には(希土類元素)-Al-O三元系化合物等の粒界相を焼結体中より除去する作用が働き、窒化アルミニウム焼結体はAlN単相となり、高熱伝導性の焼結体に変化していく。

【0018】この容器の内容積は、その内容積と窒化アルミニウム成形体との体積の比(内容積/成形体の体積)が $1.1\times 10^0\sim 1\times 10^7$ が良い。これ以上大きな容積を用いた場合、試料近傍におけるカーボン蒸気圧が低く、カーボンによる粒界相除去効果が小さくなる。この容積比は $5\times 10^0\sim 1\times 10^5$ が好ましい。

【0019】焼結時間については、従来種々の助剤を用い1~3時間の短時間でな行なわれているが、この程度の時間では上記焼成容器中で焼成したとしても、窒化アルミニウム焼結体の緻密化、そして原料粉末表面の酸素を粒界相に固定することは可能であるが、AlN粒間の陵および三重重点に粒界相が存在し、AlN単相の焼結体は得られない。また前述の如くのカーボンガス雰囲気が得

られない場合は、長時間の焼成によっても粒界相の除去の効果は現われない。AlN単相にするためには焼結温度および助剤添加量にもよるが、24時間を越える時間が必要である。

【0020】焼成温度については、1550～2050℃程度であるが1700～2050℃が好ましい。低温で焼成すると、原料粉末の粒経、酸素量にもよるが緻密な焼結体が得にくく、またカーボンガスの発生が少なくなり、粒界相を残したままとなる。また2050℃より高温で焼成すると、AlN自体の蒸気圧が高くなり、緻密化が困難になると共に、アルミニウムとカーボンとの反応によりアルミニウムの炭化物( $Al_4C_3$ )を生ずる可能性があり、また(希土類元素)-O化合物が還元窒化され窒化物と推定される相が生じる。焼成温度はより好ましくは1800～2000℃である。さらには1800～1950℃が好ましい。

【0021】酸化性雰囲気中で焼成するとカーボンの粒界純化効果が作用しないばかりでなく、酸素の固溶、異相生成により高熱伝導性は得られない。なお焼結は真空(わずかな還元雰囲気を含む)、減圧、加圧および常圧を含む雰囲気下で行なう。

【0022】次いで本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法の一例を以下に述べる。まず、AlN粉末に焼結添加物として希土類元素化合物を所定量添加したのちボールミル等を用いて混合する。焼結には常圧焼結法を使用する。この場合、混合粉末にバインダーを加え、混練、造粒、整粒を行なったのち成形する。成形としては、金型プレス、静水圧プレス或いはシート成形などが適用できる。続いて、成形体を非酸化性雰囲気中、例えば窒素ガス気流中で加熱してバインダーを除去したのち常圧焼結する。この時用いる焼成容器は、焼成中カーボンガス雰囲気をつくり出す、例えばカーボン製容器で、容器内容積と成形体体積の比が $1 \cdot 1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^7$ のものをを用いる。焼結温度は1550～2050℃に、焼結時間は24時間を越える時間に設定する。この様な方法により本発明焼結体を得ることができる。

【0023】次に本発明の窒化アルミニウム焼結体の熱伝導性の向上効果および(希土類元素)-Al-O系化合物相等の粒界の除去による窒化アルミニウム焼結体の純化作用について説明する。緻密なメカニズムは現在のところ完全に解明されているわけではないが、本発明者らの研究によれば高熱伝導率化の要因として次のように推定される。

【0024】まず、希土類元素添加によるAlN原料粉末の不純物酸素のトラップ効果である。すなわち、希土類元素化合物を焼結助剤として添加することにより、不純物酸素を(希土類元素)-Al-O化合物等の形でAlN粒界の稜および三重点に固定するため、AlN格子中への酸素の固溶が防止され、AlNの酸窒化物(AlON)、そしてAlNのポリタイプ(27R型)の生成

を防止する。発明者らの研究結果によれば、AlONそして27R型が生成した焼結体は、いずれも熱伝導率が低いことがわかっている。この様な低熱伝導率化の原因を抑制することが高熱伝導率化の一因として挙げられる。

【0025】希土類元素としてYを選んだ場合は原料粉末の不純物酸素が、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ などの化合物としてトラップされる。この状態は焼結初期で起こり、熱伝導率が最高190W/m・K程度に達する。

【0026】これ以降の焼結過程で、焼結体表面の(希土類元素)-O化合物および/または(希土類元素)-Al-O化合物(例えば、 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ )は、雰囲気中に存在する窒素ガスそしてカーボンガスおよび/またはCOガスなどの還元作用を有する物質により、還元窒化され(希土類元素)-N化合物(例えばYN)およびまたはAlNに変化する。

【0027】焼結体表面での還元窒化反応により、焼結体内での(希土類元素)-O化合物および/または(希土類元素)-Al-O化合物での濃度勾配が生じ、これが駆動力となってAlN以外の副相は、粒界を経由して、焼結体表面に移動する。そして最終的に焼結体は他の相を実質的に含有しない。AlN単相となり、熱伝導率は大巾に上昇する。これは熱伝導率が小さく熱抵抗として働いていた粒界相が除去されるためである。また長時間の焼成により焼結体の粒子が成長する。AlN粒子が成長すると熱抵抗となる粒界の数が結果的に少なくなること意味し、フォノンの散乱が小さな焼結体になる。

【0028】以上のような理由により高熱伝導性(220W/m・Kを越える値)窒化アルミニウム焼結体を得ることができる。また本発明の条件を適当な範囲にすることにより、近紫外光における透光性を有するAlN焼結体を得ることができる。

【0029】すなわち、窒化アルミニウム原料粉末として、六方晶系のc軸の結晶格子定数が、498.00pmから498.20pmである窒化アルミニウム粉末を用い、焼結助剤としてイットリウム化合物を添加して、気体状態の炭素が $1 \times 10^{-6}$ Pa以上 $5 \times 10^{-4}$ Pa以下存在する窒素ガス中で70Torr以上760Torr以下の窒素圧の雰囲気中で1850℃～1950℃で24時間を越える時間焼成したところ、得られた多結晶体は、粒界の異相の量が従来の窒化アルミニウム多結晶体に比べて少ないばかりでなく、結晶粒自体が物理的、化学的に高純度であり、緻密であるために、少なくとも300nm以上の近紫外域から850nmの可視域にいたる光に対し透過性の高い窒化アルミニウム多結晶体が得られるという事実をみいだした。

【0030】この事実に基づいてAlN焼結体の近紫外

線に対する透光性を達成するのに必要な条件を種々検討したところ、六方晶窒化アルミニウムの結晶粒から成る多結晶体であり、多結晶体の結晶格子定数が六方晶系のc軸方向について497.98pm以上498.20pm以下であり、結晶粒界に存在する異相の量が2重量%以下であり気孔率が1%以下で多結晶体の密度が3.255gcm<sup>-3</sup>以上3.275gcm<sup>-3</sup>以下でかつ酸素量が0.2重量%以下周期律表上のVIIa, VIIIに属する遷移金属元素(Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)が0.1重量%以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体が透光性であることを見出した。

【0031】このA1N焼結体は以下の様にして製造できる。

a) 六方晶窒化アルミニウムの結晶格子定数が六方晶系のc軸方向について498.00pm498.20pm以下である窒化アルミニウム粉末を主成分とし、これに希土類元素化合物から成る添加物を、各々の元素の重量換算で0.01~15重量%添加した成形体を

b) 気体状態の炭素の分圧が $1 \times 10^{-6}$ Pa以上 $5 \times 10^{-4}$ Pa以下存在し、窒素ガスの圧力が70Torr以上760Torr以下の雰囲気中で、

c) 1850℃~1950℃24時間を越える時間~720時間焼成することによって得られる。

【0032】この様な方法により得られた窒化アルミニウム多結晶体は、高い透光性を有し、とりわけ近紫外部においても透光性を示す。この窒化アルミニウム多結晶体の透光性は該多結晶体(厚さ0.2mm)についての光の全透過率の波長依存性は図8に示す通りである。下記ランベルトの式により見掛けの吸収係数を求めると、330nmの波長の光に対して $70 \text{ cm}^{-1}$ 以下であり500nmの波長の光に対しては $50 \text{ cm}^{-1}$ 以下である。

$$I = I_0 \cdot e^{-aI}$$

$I_0$  : 入射光の強度

$I$  : 透過光の強度

$I$  : 多結晶体の厚さ

$a$  : 見掛けの吸収係数

この窒化アルミニウム多結晶体は、近紫外から赤外にわたる光に対して、従来公知の窒化アルミニウム焼結体に比べると著しく高い透光性を有する。とりわけ300nm~400nmの近紫外光に対し、透光性を示すという特徴を持つ。従来可視部から赤外部にわたり透光性を有する窒化アルミニウムについては公知であるが、本発明においては近紫外光に対しても透光性を示す窒化アルミニウム多結晶体となる。このように近紫外部を含む光のエネルギー領域で高い透光性を持つ窒化アルミニウム焼結体得られる理由は

1. 原料粉中の窒化アルミニウム結晶粒内に固溶している酸素および陽イオン不純物の極めて少ない原料粉を用い

2. 焼結時に窒化アルミニウム結晶粒内に酸素および陽イオン不純物が固溶せず、さらには固溶した陽イオン不純物を多結晶体外に除去してしまう様な焼結法を發明したために得られた多結晶体の結晶粒の物理的・化学的純度、すなわち不純物量、格子欠陥量が極めて少なく従って多結晶体の格子定数が六方晶系窒化アルミニウムのc軸方向について497.95pmから498.20pmという、完全な窒化アルミニウムの格子定数498.16pmに非常に近い緻密な多結晶体が得られたために、多結晶体の結晶粒内での光の吸収および散乱とりわけ紫外部に存在する結晶粒内の固溶酸素やその結果生じる格子欠陥による吸収が極めて少ないために近紫外光から赤外光の領域で高い透光性を示す多結晶体が得られたと考えられる。さらに、粒界に存在する異相が実質的に少なく気孔率が小さいことが透光性の向上に寄与している。

【0033】上述のごとき高い透光性を持つ窒化アルミニウム多結晶体は前に述べたごとき種々の条件を満たして焼成された場合にのみ得られ、かつとりわけ近紫外光に対する透過性を満足するためには前述のごとき諸条件、とりわけ格子定数が六方晶c軸について497.95pm以上498.20pm以下であることが最も重要でありかつ全酸素量が少なくとも0.7重量%でかつ気孔率が少なくとも1%以下である多結晶体において始めて達成される。

【0034】以下本発明の具体的な実施例を説明する。  
実施例1

不純物としての酸素を1.0重量%含有し、平均粒径が0.6μmのA1N粉末に、添加物として平均粒径0.9μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をイットリウム元素の重量換算で4重量%添加し、ボールミルを用いて混合を行ない原料を調整した。ついで、この原料に有機系バインダーを4重量%添加して造粒したのち500kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形して38×38×10mmの圧粉体とした。この圧粉体を窒素ガス雰囲気中で700℃まで加熱してバインダーを除去した。更に、BN粉末を塗布したA1N板を底板としてカーボン製容器(焼成用容器A)に脱脂体を収容した。このとき容器Aの形状および大きさは、12cmφ×6.4cmで内容積が720cm<sup>3</sup>程度である。すなわちこの容器Aの内容積とA1N成形体の体積の比が約 $5 \times 10^1$ 程度となっている。この容器を用い窒素ガス雰囲気中(1気圧)1900℃、96時間の条件で常圧焼結した。得られたA1N焼結体の密度および粒径を測定した。また焼結体から、直径10mm、厚さ3.3mmの円板を研削し、これを試験片としてレーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した(真空理工製TC-3000使用)。測定した温度は25℃である。

【0035】さらに、この焼結体の分析を行なった。イットリウムはICP発光分光法(セイコー電子工業製SPS-1200A使用)により、陽イオン不純物の分析

は化学分析により行い、不純物酸素に関しては速中性子放射化分析により行なった(東芝製NAT-200-IC使用)。上記焼結条件および得られた焼結の特性を表1に示した。

【0036】

【表1】

	焼 結 条 件				焼 結 体 特 性								
	原 料		Y重量 (wt%)	焼結時間 (時間)	焼 結 雰 囲 気 (気 圧)	Y含量 (ppm)	重量含量 (ppm)	密度 ( $g/cm^3$ )	粒 径 ( $\mu m$ )	熱伝導率 ( $W/m \cdot K$ )			
	粒 径 ( $\mu m$ )	酸素量 (wt%)											
実施例1	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1910	96	$N_2$	140	400	3.242	15	215
" 2	0.6	1.0	7	A	$5 \times 10^{-1}$	1910	96	$N_2$	150	500	3.248	15	210
" 3	0.6	1.0	10	A	$5 \times 10^{-1}$	1910	96	$N_2$	160	500	3.243	14	213
" 4	0.6	1.0	15	A	$5 \times 10^{-1}$	1910	96	$N_2$	160	500	3.243	12	215
" 5	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1850	96	$N_2$	170	600	3.262	13	211
" 6	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1950	96	$N_2$	190	800	3.262	19	218
" 7	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1900	192	$N_2$	100	400	3.262	20	210
" 8	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1900	186	$N_2$	50	300	3.262	25	219
" 9	0.6	1.0	4	A	$1 \times 10^{-1}$	1900	192	$N_2$	160	500	3.263	21	212
" 10	0.6	1.0	4	A	$1 \times 10^{-1}$	1950	192	$N_2$	290	500	3.264	26	257
" 11	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1900	96	$N_2$	180	400	3.262	15	215
" 12	0.6	1.0	4	A	$5 \times 10^{-1}$	1850	96	$N_2 + (50) H_2$	160	600	3.262	14	210

【0037】また、この焼結体のX線回析(理学電機製ロータフレックスRU-200, ゴニオメータCN2173D5, 線源Cu 50kV, 100mA使用)を行なった結果を図1に、焼結体破面の結晶構造の概略を図2に示した。

【0038】実施例2~4

焼結添加物の添加量を種々に変えて上記実施例1と同様にしてA1N焼結体を製造し、それぞれについて、同様に評価を行なった。

【0039】実施例5~6

焼結温度を種々に変えて上記実施例1と同様にしてA1N焼結体を製造した。それぞれについて同様の評価を行なった。

【0040】実施例7~8

焼結時間を変えて上記実施例1と同様にしてA1N焼結体を製造し、それぞれについて同様の評価を行なった。

【0041】実施例9

上記実施例1と同様に脱脂までの工程を行なった。そして内側の寸法が700 $\phi$ ×380mmの焼結容器で、窒素ガス減圧雰囲気中(0.1気圧)、1900 $^{\circ}C$ において192時間焼結し、同様の評価を行なった。

【0042】実施例10

成形体の寸法が15 $\phi$ ×6mmで、内側の寸法が700 $\phi$ ×380mmの焼結容器Aの使用、さらに焼結温度を変えた点を除き、上記実施例9と同様にしてA1N焼結体を製造し、同様の評価を行なった。

【0043】実施例11

BN板を底板としてひいたカーボン製容器(焼成容器B)を用いたことを除いて、上記実施例1と同様にして、A1N焼結体を製造し、同様の評価を行なった。

【0044】実施例13~89

その他種々の条件を変えたものについて特性を調べた結果を表2~表8に示す。ただし、内側の全体がカーボン製の容器(焼成容器C)を実施例45、83では用いた。

【0045】

【表2】

	燒 結 條 件				燒 結 特 性									
	原 料 粒 徑 ( $\mu$ m)	添 加 物 元 素 量 (wt%)	保 留 量	容 量 比	燒 結 溫 度 ( $^{\circ}$ C)	燒 結 時 間 (時 間)	燒 成 雰 圍 氣 (気 体)	社 社 量 含 有 量 (ppm)	酸 量 含 有 量 (ppm)	密 度 ( $g/cm^3$ )	平 均 粒 徑 ( $\mu$ m)	飛 散 率 (%/n=8)		
実施例11	1.9	1.7	Y	5	A	5 $\times 10^{-1}$	1900	96	N <sub>2</sub>	180	500	3.270	12	252
" 14	"	"	"	7	"	"	"	"	"	159	500	3.272	13	255
" 15	"	"	"	10	"	"	"	"	"	159	500	3.268	15	254
" 16	"	"	"	15	"	"	"	"	"	149	400	3.271	14	256
" 17	"	"	"	3	"	"	"	"	"	184	800	3.269	13	245
" 18	"	"	"	5	"	"	"	"	"	184	400	3.271	12	250
" 19	"	"	"	5	"	"	1850	"	"	604	500	3.271	21	240
" 20	"	"	"	5	"	"	2000	"	"	804	500	3.277	23	236
" 21	"	"	"	10	"	"	2050	"	"	151	600	3.275	12	245
" 22	3.3	0.4	"	0.1	"	"	1850	"	"	110	900	3.265	15	221
" 23	"	"	"	0.5	"	"	1900	"	"	150	400	3.267	18	260
" 24	"	"	"	1.0	"	"	"	"	"	320	800	3.273	16	255
" 25	"	"	"	3.0	"	"	"	"	"	530	600	3.279	17	241
" 26	"	"	"	0.5	"	"	"	"	"	160	600	3.266	11	258
" 27	"	"	"	1.0	"	"	"	"	"	320	700	3.267	14	258
" 28	"	"	"	3.0	"	"	"	"	"	650	800	3.267	15	242



	燃 料				成 条			件		燃 结 体			特 性		
	原 级 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	燃 料 组 成 (wt%)		燃 料 元 素 量 (wt%)	燃 料 组 成 (wt%)	容 积 比	燃 烧 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	燃 烧 时 间 ( $\text{min}$ )	燃 成 条 面 积 ( $\text{cm}^2$ )	燃 成 条 面 积 ( $\text{cm}^2$ )	燃 成 条 面 积 ( $\text{cm}^2$ )	燃 成 条 面 积 ( $\text{cm}^2$ )	燃 成 条 面 积 ( $\text{cm}^2$ )	燃 成 条 面 积 ( $\text{cm}^2$ )	
实施例1	1.9	1.1	Y	5	A	$1 \times 10^{-1}$	1160	16	$\text{H}_2 : \text{CO} = 19 : 1$	160	360	500	2.270	13	251
" 10	"	"	"	5	"	"	"	"	"	210	800	800	2.269	13	243
" 11	"	"	"	5	"	"	"	"	"	150	500	500	2.270	13	253
" 12	"	"	"	5	"	"	"	"	"	180	600	600	2.271	13	248
" 13	"	"	"	5	"	"	"	"	"	170	400	400	2.270	14	253
" 14	"	"	"	5	"	"	"	"	"	150	600	600	2.269	13	252
" 15	"	"	"	5	"	"	"	192	"	150	300	300	2.265	20	265
" 16	"	"	"	5	"	"	"	314	"	140	200	200	2.265	25	273
" 17	"	"	"	15	"	"	"	192	"	140	800	800	2.268	26	266
" 18	"	"	"	15	"	"	"	314	"	140	600	600	2.268	24	258
" 19	"	"	"	5	"	"	"	192	"	140	300	300	2.270	18	272
" 20	"	"	"	5	"	$1 \times 10^{-1}$	"	"	"	150	300	300	2.269	17	270
" 41	"	"	"	5	"	$1 \times 10^{-4}$	"	"	"	150	500	500	2.271	17	340
" 42	"	"	"	5	"	$1.1 \times 10^{-6}$	"	"	"	180	500	500	2.270	18	241
" 43	"	"	"	5	"	$1 \times 10^{-1}$	"	16	"	160	500	500	2.270	18	249

【0047】

【表4】

	焼 成			条 件		焼 結 体 特 性			
	原 料 粒 径 (μm)	添加物 元素重量 (wt%)	燒成温度 (°C)	容 積 比	燒成雰囲気 (気 圧)	炭 素 含有量 (ppm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均粒径 (μm)	熱伝導率 (W/m・K)
実施例(4	1.8	0.8	1900	$5 \times 10^{-1}$	N <sub>2</sub> (L 0)	170	3.269	12	250
" (5	1.9	1.7	"	"	" ( " )	160	3.270	13	245
" (6	"	"	1700	$1 \times 10^{-1}$	N <sub>2</sub> :B <sub>2</sub> =95.5Vol比( " )	160	3.278	12	247
" (7	"	"	"	"	" (0.1)	170	3.271	12	246
" (8	"	"	1800	$2 \times 10^{-1}$	N <sub>2</sub> (0.1)	160	3.269	11	246
" (9	1.0	0.31	1900	$1 \times 10^{-1}$	N <sub>2</sub> (0.1)	0.01	3.261	22	255

【0048】  
【表5】

	焼 成			条 件		焼 結 体 特 性					
	粒 径 (μm)	炭素量 (wt%)	添加物 元素重量 (wt%)	焼成温度 (℃)	容積比	焼成雰囲気 (気 圧)	炭素量 (ppm)	炭素 含有量 (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均粒径 (μm)	熱伝導率 (W/m・K)
実施例 50	1.9	1.1	Ce 5	1900	$5 \times 10^{-1}$	N <sub>2</sub> (0.1)	160	600	3.272	13	242
" 51	"	"	" 5	"	"	" ( " )	150	500	3.271	12	245
" 52	"	"	Y-Ce=1:1.5	"	"	" ( " )	150	500	3.270	12	250
" 53	"	"	Y-DP=1:1.5	"	"	" ( " )	140	400	3.271	13	252

【0049】  
【表6】



	焼結条件					焼結体特性							
	原料		添加物 元素重量 (wt%)	焼成用 容器	容積比	焼成 温度 (°C)	焼成時間 (時間)	焼成雰囲気 (気圧)	希土類元素 含有量 (ppm)	酸素 含有量 (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均粒径 (μm)	熱伝導性 (W/m·K)
	粒度 (μm)	酸分量 (wt%)											
実施例70	3.0	0.4	Y	A	5×10 <sup>-1</sup>	1800	96	N <sub>2</sub>	1100	600	3.135	12	240
"71	"	"	"	"	"	1900	"	"	800	400	3.153	17	243
"72	"	"	"	"	"	2000	"	"	1300	500	3.158	23	242
"73	"	"	"	"	"	2050	"	"	1200	400	3.156	26	247
"74	2.6	1.1	"	"	"	1800	"	N <sub>2</sub> :Co=99:1 vol比(")	300	600	3.250	14	246
"75	"	"	"	"	"	"	"	"=95:5	440	900	3.248	13	231
"76	"	"	"	"	"	"	"	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> =99:1	290	600	3.251	14	245
"77	"	"	"	"	"	"	"	"=95:5	320	700	3.250	14	241
"78	"	"	"	"	1×10 <sup>-1</sup>	"	192	N <sub>2</sub>	220	400	3.252	14	253
"79	"	"	"	"	1×10 <sup>-4</sup>	"	"	"	210	500	3.251	15	253
"80	"	"	"	"	2×10 <sup>-6</sup>	"	"	"	290	800	3.252	14	232
"81	"	"	"	"	1.1×10 <sup>-6</sup>	"	"	"	340	900	3.251	14	233
"82	"	"	"	B	5×10 <sup>-1</sup>	"	96	"	300	600	3.249	14	243
"83	"	"	"	C	"	"	"	"	230	600	3.248	14	246
"84	"	"	"	A	1×10 <sup>-4</sup>	1700	192	"	430	800	3.210	9	221
"85	"	"	"	"	2×10 <sup>-6</sup>	1800	96	N <sub>2</sub>	230	500	3.248	13	246



【0056】  
【表10】

	AIN原料中の格子定数		酸素量 重量%	添加物量 重量%	YF3添加量 重量%	焼成容器	焼成温度 °C	焼成時間 h	焼成雰囲気 圧力/Torr
	a軸/pm	c軸/pm							
実施例90	311.13	498.05	1.7	Y2O3 7	0	A	1870	100	N2 700
参考例1	311.14	497.81	2.3	Y2O3 7	3	A	1870	200	N2 700
" 2	311.90	498.50	6.0	Y2O3 10	3	A	1870	200	N2 700
" 3	311.15	498.09	1.0	Y2O3 5	0	A	1870	200	N2 700
" 4	311.15	498.09	1.0	Y2O3 5	1	D	1870	100	N2 500

	イットリウム 含有量ppm		酸素含有量 ppm	密度 gcm-3	気孔率 %	a軸		c軸		500nmでの値 cm-1	500nmでの値 cm-1	熱伝導率 W/m-K	Vila, Vila系不純物 元素量 ppm	平均粒径 μm
	150	180				pm	pm	pm	pm					
実施例90	150	180	400	3.261	0.05	311.12	498.08	498.08	498.08	12	9.5	255	240	15
参考例1	180	180	500	3.259	0.7	311.13	497.78	497.78	497.78	200以上	70	195	200	22
" 2	250	250	700	3.262	1.8	311.90	498.26	498.26	498.26	不透明	100	170	2000	23
" 3	28000	28000	10000	3.341	1.1	311.12	497.97	497.97	497.97	不透明	80	180	—	6
" 4	18000	18000	13000	3.347	1.1	311.12	497.85	497.85	497.85	不透明	100	195	—	15

(上記表9中の見かけの吸収係数の厚さ0.2mm 直径20mmの試料の光の全透過率から求めた値である)

【0057】その他条件を種々変えたものも併せて表9および表10に示す。参考例1～4

実施例90と同様な方法により得たAIN脱脂体を焼結用容器A、およびAIN製容器Dにセットし、1800～1950℃、2～200hr、N<sub>2</sub>中で常圧焼結し、焼結体を得た。これらの多結晶体の製造条件を表9に、特性を表10に示す。さらに、参考例1の多結晶体の透過率の測定結果を図9に示した。格子定数の値も六方晶系のc軸について497.85pm以下と小さくその結果として透光性も悪く熱伝導率も195W/m・K以下の低い値である。

【0058】このように高い透光性を有するAIN焼結



焼結体を得るためには長時間(24時間を越える時間)の焼結が必要であることがわかる。

#### 【0063】比較例4～6

実施例1と同様な方法により得たAlN脱脂体を、比較例4では内側の全体がAlN製の容器(焼成容器D)、比較例5では内側の全体がアルミナ製の容器(焼成容器E)、比較例6では内側の全体がタングステン製の容器(焼成容器F)を用い、1900℃、96hr、N<sub>2</sub>気流中で常圧焼結し、焼結体を得た。これらの焼結体の特性を表1に示す。更に、比較例4の焼結体を用い、X線回析を行なった結果を図5に、焼結体の破面の結晶構造の概略図6にそれぞれ示した。これらの結果および、評価の結果より、副相としてイットリウムを含む化合物が観察され、AlN単相でないことがわかった。その結果熱伝導率も168W/m・K以下の比較的低い値である。この様に少なくとも内部の一部が、カーボンよりなる焼成容器を用いない場合も高熱伝導率を有するAlN焼結体が得られず、カーボン雰囲気の有効さがわかる。

#### 【0064】比較例7

実施例1で用いたAlN粉末を、500kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形して、30×30×10mmの圧粉体とし、この圧粉体をカーボン型中に入れ窒素ガス雰囲気中、温度1900℃、400kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で1時間ホットプレス焼結し焼結体を得た。この焼結体の特性を表1に示した。さらにX線回析を行なった結果を図7に示した。この結果より副相としてAl-O-N系化合物が観察され、AlN単相でないことがわかった。結果として熱伝導率も80W/m・Kという低い値であった。

【0065】この様に希土類元素化合物無添加では、A

lN原料粉末表面の不純物酸素とAlN反応し、熱伝導率をさまたげるAl-O-N化合物が生成してしまうことから、希土類元素化合物の添加の有効さがわかる。

#### 【0066】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明の窒化アルミニウム焼結体は実質的にAlN単相からなるもので、高純度かつ、高熱伝導率を示すなど、優れた性質を有するものであり、その工業的価値は極めて大きいものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例を説明するための図

【図2】 本発明で得られるAlN焼結体の結晶構造の概略を示す図。

【図3】 比較例1～3のX線回析を行った結果を示す図。

【図4】 比較例のAlN焼結体の結晶構造の概略を示す図。

【図5】 比較例4～6のX線回析を行った結果を示す図。

【図6】 比較例のAlN焼結体の結晶構造の概略を示す図。

【図7】 比較例7のX線回析を行った結果を示す図。

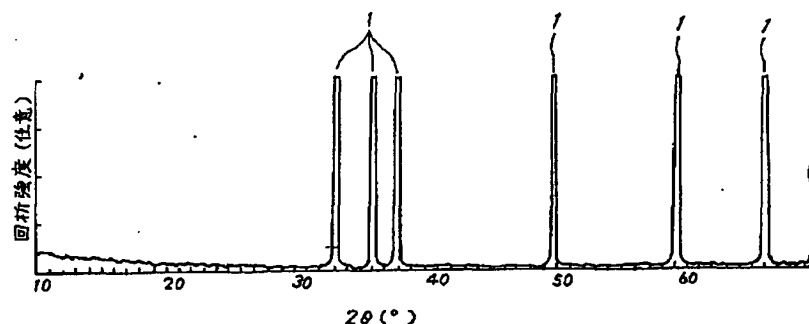
【図8】 本発明における光の全透過率の波長依存性を示す図。

【図9】 参考例における光の全透過率の波長依存性を示す図。

#### 【符号の説明】

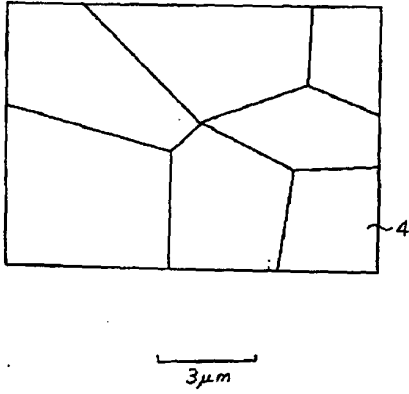
- 1…AlNの回析ピーク
- 2…Y-Al-O化合物の回析ピーク
- 3…Al-O-N化合物ピーク
- 4…AlN粒
- 5…Y-Al-O化合物(粒界相)

【図1】

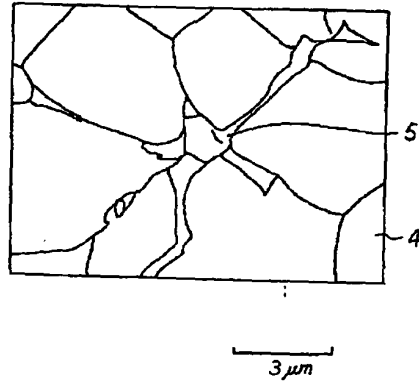




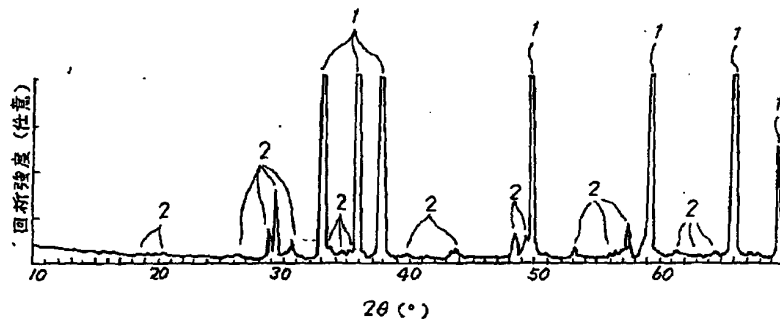
【図2】



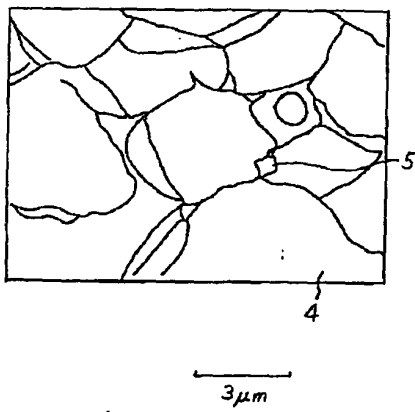
【図6】



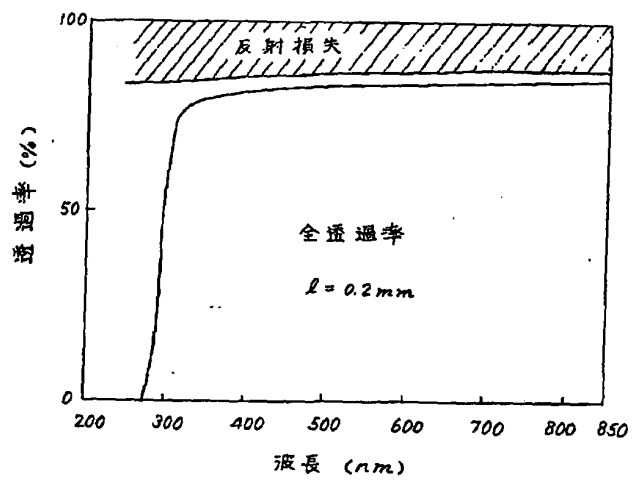
【図3】



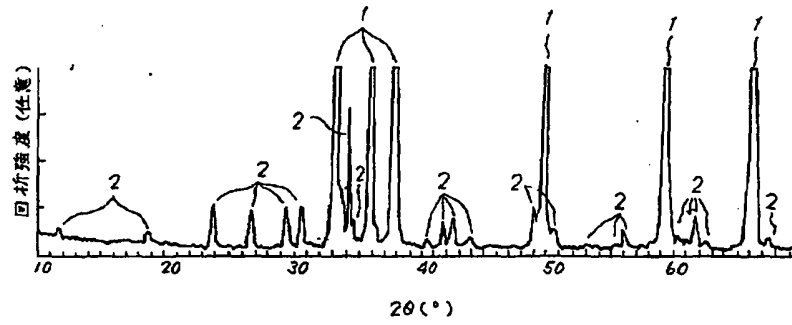
【図4】



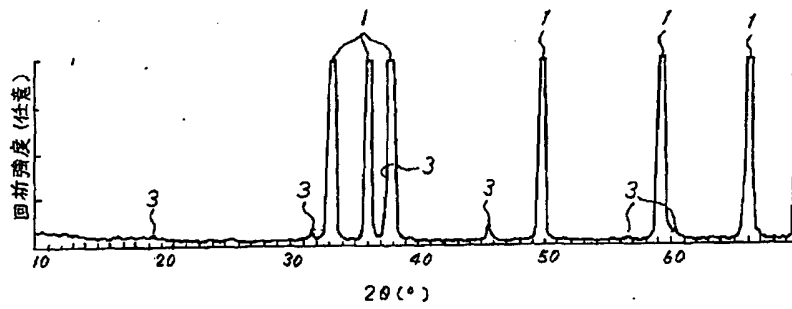
【図8】



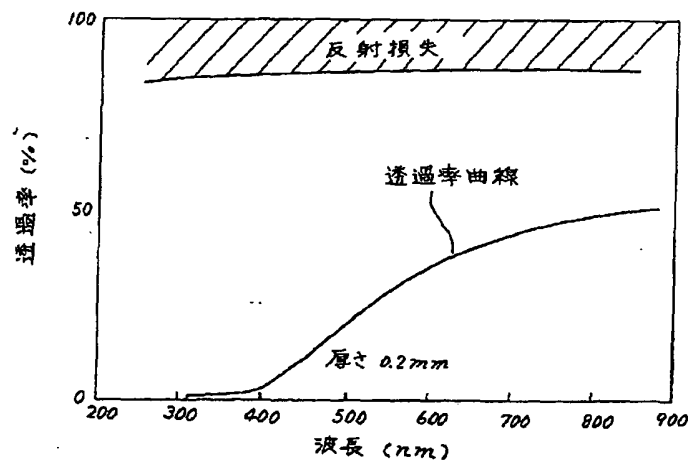
【図5】



【図7】



【図9】



## フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 佳子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝総合研究所内  
(72)発明者 柘植 章彦  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝総合研究所内

(72)発明者 遠藤 博  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝総合研究所内  
(72)発明者 林 勝  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝総合研究所内  
(72)発明者 篠崎 和雄  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝総合研究所内